

Rec'd PCT/PTO 19 MAY 2005

PCT/JP03/14833

#2

18.12.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

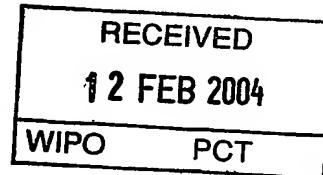
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月20日

出願番号
Application Number: 特願2002-336051

[ST. 10/C]: [JP2002-336051]

出願人
Applicant(s): 新日本製鐵株式会社

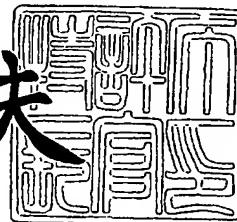


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 NS00358

【提出日】 平成14年11月20日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B21C 37/02

B32B 3/12

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 田村 元紀

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 稲熊 徹

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 坂本 広明

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 紺谷 省吾

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100107892

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 俊太

【選任した代理人】

【識別番号】 100105441

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 久喬

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089005

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属箔および金属ハニカム体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 外層と内層の2層、あるいは外層、内層、外層の少なくとも3層から構成される複層構造の金属箔であって、内層はCr:15.0~25.0質量%、Al:0.5~8.0質量%を含むステンレス鋼であり、外層はAl:4.0質量%以上、Fe:1質量%以上を含む金属層であることを特徴とする金属箔。

【請求項2】 前記内層がさらに、C:0.01質量%以下、Ti:0.02~0.10質量%、REM:0.07~0.107質量%であるステンレス鋼とすることを特徴とする請求項1に記載の金属箔。

【請求項3】 外層のさらに外側に、最外層としてFe:2.0質量%以上を含む金属膜を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の金属箔。

【請求項4】 表面の酸化膜厚が1.0μm以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の金属箔。

【請求項5】 金属箔の厚さが1.0~6.0μmであり、外層の厚さが金属箔全体の厚さの1/50~1/5であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の金属箔。

【請求項6】 外層、内層、外層の少なくとも3層から構成される複層構造の金属箔であって、前記外層が、Ca、Sr、Y、Zr、Ba、La、Mg、Ce、Hf、又はTaの1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の金属箔。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれかに記載の金属箔からなる波箔と平箔、あるいは波箔同士を交互に積層して構成されてなる金属ハニカム体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガスや溶液中の有害成分を除去、低減するフィルター、触媒担体あるいは燃料電池用改質器等の、高温で耐酸化性が必要とされる金属ハニカム体に

関する。

【0002】

【従来の技術】

ステンレスやチタン等の金属箔は、加工性に優れ、軽量かつ高強度、また耐食性も兼ね備えているので、産業機械、建材、電子機器部品等多くの分野で適用されている。最近では金属箔でハニカム形状に加工することで比表面積を増し、環境浄化用フィルターや、排ガス浄化担体（メタル担体）にも使用されている。さらに用途の多様化、高度化とともに、金属箔表面の高機能化が検討されている。

【0003】

例えば、自動車の排ガス浄化用触媒担体では、金属箔担体としてはCr : 20質量%、Al : 5質量%程度を含有するフェライト系ステンレス鋼（例えばYUS205M1）箔が使用される。この金属箔の場合、高温の排気ガス雰囲気において、金属箔中のAlが酸化しアルミナ（Al₂O₃）が形成され、金属箔中のAlが消費される。Alが枯渇すると金属箔中のCrが酸化し、クロム酸化物や鉄クロム酸化物が金属箔表面に形成され、これら酸化物に被覆されることによって金属箔は耐酸化性を具備する。

【0004】

金属箔中のAlが枯渇した後、クロム酸化物や鉄クロム酸化物の生成過程で、金属箔の変形や酸化物の脱離が頻繁に発生し、担体としての機能を維持できなくなることがある。また、原因は必ずしも明らかになっていないが、酸化物の生成が不均一になる場合があり、局所的に異常に酸化物が成長するとそこを基点に箔が破断する場合があり、耐酸化性を均一に向上させることは重要視されるようになってきた。

【0005】

触媒担体を通過する排ガスの圧力損失を抑え、浄化効率を上げるために金属箔の厚さを薄くする傾向にあり、最近では60μm以下の厚さを有する金属箔が使われ始めている。

【0006】

金属箔中のAlの枯渇を防止し触媒担体の耐久時間を延ばすためには、箔中のAl含有量を増やすことが効果的である。特に、金属箔の厚さが薄くなるほど、箔中のAl濃度を増大してAlの絶対量を確保することが必要となる。ただし、ステンレス鋼中のAl量が6質量%を超えると特殊な加工工程が必要となり、さらに8.0質量%を超えると加工性が著しく悪化し、箔圧延が困難になる。特に、板厚が60μm以下となるステンレス鋼箔では、Al量が7.0質量%を超えた材料は、加工性の点から量産が困難であり、仮に箔圧延はできたとしても波板に加工するとクラックが多発し、ハニカム体を形成することが困難であった。

【0007】

特許文献1においては、Al量が6.0%以下のステンレス鋼板表面にAlめっきを施し、箔圧延し、この箔を用いてハニカム体を形成し、次いで非酸化性雰囲気中で加熱処理を行う排ガス浄化用触媒の製造法が開示されている。鋼板段階ではAl量が6.0%以下なので冷間圧延やハニカム加工が可能であり、その後に非酸化性雰囲気中で加熱処理することにより、めっきしたAlを積極的に鋼板中に固溶させ、耐酸化性を得るために必要なAl量を確保している。

【0008】

ハニカム体の箔表面にはウォッシュコート層 (γ -Al₂O₃) を形成し、その後に貴金属触媒を担持して触媒担体とする。このウォッシュコートのメタル担体への担持性と高温安定性は、触媒浄化性能を維持向上させる上で重要であり、現状はいくつかの処理を組み合わせて対応している。

【0009】

コーディエライト等のセラミック担体に比べ、メタル担体のステンレス鋼箔表面とウォッシュコート液との間では濡れ性が悪く、そのためウォッシュコートの担持性が十分ではないので、界面活性剤等を用いて予備処理を行う必要がある。

【0010】

ウォッシュコートの高温安定性は、高温でも比表面積 (0.5~40μmのミクロポアにより比表面積80~160m²/g程度) を維持し反応効率を上げるために重要である。ウォッシュコートに用いられる γ -Al₂O₃は、約900℃から相転移を起こし α -Al₂O₃に変化する。この際、ミクロポアによる細孔構

造がくずれ、比表面積が大幅に減少する。そのため、相転移温度を上昇させてウォッシュコートの熱的安定性を図るため、ウォッシュコート中にCeO₂等の希土類酸化物を分散させている。

【0011】

さらに、ウォッシュコートは酸素を吸着して触媒作用を補う助触媒の働きも重要であり、これにもCeO₂が効果的であるため、多量に加えられる場合が多い。

【0012】

【特許文献1】

特公平4-51225号公報

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

メタル担体の製造においては、ステンレス鋼箔製の平箔と波箔とを交互に巻き回し、あるいは積層させてハニカム体形状とした後、平箔と波箔との接触部をろう付けによって接合する。そのため、ハニカム体形成後あるいはハニカム体形成前のステンレス鋼箔表面にロウ材を塗布し、ハニカム体を高温に加熱することによってロウ材を溶融して箔接觸部のロウ接合を行う。

【0014】

特許文献1に記載されたような、ステンレス鋼箔の表面にA1を被覆した金属箔を用いてハニカム体を形成する場合、ハニカム体形成後において、箔表面のA1をステンレス鋼中に拡散するための高温熱処理、あるいは上記ロウ接合のための高温熱処理において、箔表面のA1が蒸発ロスし、ステンレス鋼中のA1含有量を十分に増大させることができないことがある。また、ロウ接合のための昇温時にステンレス鋼箔表面のA1とロウ材とがロウ接合前に反応し、高融点の金属間化合物を生成し、ロウ接合部の接合性が劣化することがある。

【0015】

本発明は、A1含有量が高く耐酸化性の優れたハニカム体を製造するために使用することのできる金属箔であって、ハニカム体形成時の高温熱処理に起こるA1蒸発ロスを防ぎ、さらにハニカム体のロウ接合部の劣化を防止することのでき

る金属箔を提供することを第1の目的とする。

【0016】

メタル担体において、ウォッシュコートとの濡れ性の良好な金属箔を用いることができれば、界面活性剤等を用いた予備処理を行わなくてもウォッシュコートの担持性が良好となるので好ましい。また、メタル担体を構成する金属箔そのものがウォッシュコートの高温安定性や酸素貯蔵効果を改善する能力を有していれば、ウォッシュコート中にCeO₂等の希土類酸化物を分散させる必要がなくなるので好ましい。現状では、ステンレス鋼箔中に含有して箔の加工性や耐食性向上に大きな効果を有するCrやNi等の重金属が、酸素貯蔵効果を有するものγ-Al₂O₃のα転移を促進する場合があり、CrやNiを大量に添加することによっては改善が難しい。

【0017】

本発明は、ウォッシュコートの担持性、高温安定性、酸素貯蔵効果に有効な金属箔を提供することを第2の目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の要旨とするところは以下の通りである。

- (1) 外層と内層の2層、あるいは外層、内層、外層の少なくとも3層から構成される複層構造の金属箔であって、内層はCr:15.0~25.0質量%、Al:0.5~8.0質量%を含むステンレス鋼であり、外層はAl:40質量%以上、Fe:1質量%以上を含む金属層であることを特徴とする金属箔。
- (2) 前記内層がさらに、C:0.01質量%以下、Ti:0.02~0.10質量%、REM:0.07~0.107質量%であるステンレス鋼とすることを特徴とする上記(1)に記載の金属箔。
- (3) 外層のさらに外側に、最外層としてFe:20質量%以上を含む金属膜を有することを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の金属箔。
- (4) 表面の酸化膜厚が1.0μm以下であることを特徴とする上記(1)乃至(3)のいずれかに記載の金属箔。
- (5) 金属箔の厚さが10~60μmであり、外層の厚さが金属箔全体の厚さの

1/50～1/5であることを特徴とする上記（1）乃至（4）のいずれかに記載の金属箔。

（6）外層、内層、外層の少なくとも3層から構成される複層構造の金属箔であって、前記外層が、Ca、Sr、Y、Zr、Ba、La、Mg、Ce、Hf、又はTaの1種又は2種以上を含有することを特徴とする上記（1）乃至（5）のいずれかに記載の金属箔。

（7）上記（1）乃至（6）のいずれかに記載の金属箔からなる波箔と平箔、あるいは波箔同士を交互に積層して構成されてなる金属ハニカム体。

【0019】

【発明の実施の形態】

まず、第1の目的を達成するための本発明について説明する。

【0020】

本発明は、外層と内層の2層、あるいは外層、内層、外層の少なくとも3層から構成される複層構造の金属箔であって、内層はCr：15.0～25.0質量%、Al：0.5～8.0質量%を含むステンレス鋼であり、外層はAl：4.0質量%以上、Fe：1質量%以上を含む金属層である。

【0021】

従来の、例えば特許文献1に記載されたような、表面にAl膜を有する金属箔を用いてメタル担体を形成しようとしたとき、箔表面のAlをステンレス鋼中に拡散するための高温熱処理、ロウ接合のための高温熱処理、触媒担体として使用する高温雰囲気において、箔表面のAlが蒸発ロスする。

【0022】

外層の金属層は、金属膜であってもよく、外層の金属膜がAl：4.0質量%以上含むAl基金属膜であって、その金属膜がFe：1質量%以上を含有する場合、それによって加工中あるいは触媒担体として使用中の高温雰囲気においてAlの蒸発ロスを防止することができる。また、金属膜がFe：1質量%以上を含有することにより、ロウ材とAlとの反応を防止し、Ni-Al合金等の高融点金属間化合物の生成を抑制するので、接合部の健全性を確保することが可能になる。これは例えばロウ材としてNi基合金を使用しステンレス鋼を接合する場合、

Ni-Fe合金は1450～1550℃で溶融するため接合されやすいのに対し、Ni-Al合金は1600℃以上の融点をもち、これが形成されると従来のロウ付け接合温度ではステンレス鋼に濡れることができないので接合不良となる。金属膜中のFe含有量は、5質量%以上とすると好ましい。10質量%以上とするとより好ましい。20質量%以上とするとさらに好ましい。金属膜中のFe含有量が増大するほど、高温熱処理中における金属膜からのAl蒸発が抑制され、またロウ材とAlとの高融点金属間化合物生成反応も低減することができる。

【0023】

外層を構成する金属層のAl含有量を40質量%以上とすることは、これによつて拡散熱処理時に内層のステンレス鋼中にAlを十分に供給することが可能になるからである。

【0024】

本発明の複層構造の金属箔は、外層と内層の2層、あるいは外層、内層、外層の少なくとも3層から構成される。外層から内層へのAlの拡散を円滑に行うためには、内層の両面を外層で被覆した3層構造が有利である。ただし、外層と内層の2層構造とすれば、外層を被覆する工程を半減することができ、処理工程が簡略化できるので好ましい場合がある。

【0025】

外層の厚さは、金属箔全体の厚さの1/50～1/5とすると好ましい。1/50より薄いと、外層から内層へのAl供給量が不足し、金属箔をハニカム体として使用した際の耐酸化性の向上効果が不足することがある。また、1/5より厚いと、金属箔のAl量が多くなりすぎ、加工中または使用中の高温度でAlが金属箔中を拡散する際に体積変化による変形が著しく、正常なハニカム体形状が維持できなくなることがある。また、韌性が劣り、外力で容易にクラックが発生することになるので好ましくない。

【0026】

金属箔の内層はCr:15.0～25.0質量%、Al:0.5～8.0質量%を含むステンレス鋼である。Cr:15.0～25.0質量%を含有させるのは、これによって良好な耐酸化性を実現することができるためである。

【0027】

内層のAl含有量を0.5質量%以上とするのは、基材の酸化抵抗を良くするためである。Al含有量は4.5質量%以上あると好ましい。また、内層のAl含有量を8.0質量%以下とするのは、箔圧延を行い、さらに箔にコルゲート加工を施すに際して加工性を確保するためである。

【0028】

金属箔の内層が、C:0.01質量%以下、Ti:0.02~0.10質量%、REM:0.07~0.107質量%であるステンレス鋼とするとより好ましい。C:0.01質量%以下とするのは、韌性に富む材料を得るためにある。金属箔の韌性を確保するために、Ti:0.02質量%以上含有すると好ましいが、0.10質量%を超えると金属箔の耐酸化性に悪影響を及ぼすので、この値を上限とした。熱間割れの原因となるので、REMは0.107質量%を上限とするが、耐酸化性向上にREM 0.07質量%以上含有することが好ましい。

【0029】

本発明の金属箔は、外層のさらに外側に、最外層としてFe:20質量%以上を含む金属膜を有することとすると好ましい。最外層の金属膜は、Fe:20質量%以上を含有するもので実質的にFe基金属膜といって良い。外層のAl含有金属膜の外側にさらに最外層のFe基金属膜を被覆させる理由は、これによってAl含有金属膜を露出させないこととするためである。外層のAl含有金属膜は、Feを1質量%以上含有することによってAl蒸発を抑制することができるが、さらにその外側に最外層のFe基金属膜を有することにより、Al蒸発をより一層抑制することが可能になる。また、ロウ材とAlとの反応もより一層抑制することが可能になる。Fe基金属膜の厚さは、0.05μm以上とすれば上記効果を挙げることができる。Fe基金属膜の厚さが厚すぎると、内層のステンレス鋼のAlを富化する上で、外層のAl含有金属膜の厚さを厚くしなければならないので好ましくない。

【0030】

本発明のように、外層のAl含有金属膜中にFeを1質量%以上含有させるためには、ステンレス鋼内層の表面にFeを含有しないAl膜を被着し、その後熱

処理によって内層のステンレス鋼中のFeを外層の金属膜に拡散させることによっても可能である。しかし、拡散処理のための熱処理温度が高いと、たとえ非酸化性雰囲気中での熱処理であっても、外層のAl膜の表面が酸化して金属箔の表面に酸化膜が形成されてしまう。表面の酸化膜厚が $1.0\mu\text{m}$ を超えると、その後のハニカム体形成時において酸化膜が剥離しやすくウォッシュコート脱離の原因となったり、ロウ付けができないという不都合が生じる。

【0031】

本発明においては、金属箔の表面の酸化膜厚が $1.0\mu\text{m}$ 以下であることとすることにより、上記不都合を防止することができる。この条件を満足するためには、内層のステンレス鋼の上に外層の金属膜を被覆するに際し、被覆した金属膜中に最初からFeが1質量%以上含まれているものとすればよい。また、外層被覆後に内層と外層との密着性を確保するため、あるいは応力を緩和するために熱処理を施すのであれば、圧力 0.1Pa 以下、温度 $400^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 、時間 $0.5 \sim 5$ 時間とすれば、金属箔表面の酸化膜厚を $1.0\mu\text{m}$ 以下に維持することができる。

【0032】

本発明の金属箔からなる平箔や波箔を巻き回し、あるいは積層することによってハニカム体を形成し、金属箔の接触部にロウ材を塗布した後、ロウ接合のためにハニカム体に高温熱処理を施す。このとき熱処理前であって金属箔の表面酸化膜厚が $1.0\mu\text{m}$ 以下の段階において金属箔の表面にはロウ材が塗布されており、また外層中には元からFe:1%以上を含有しているので、良好なロウ接合を行うことが可能である。

【0033】

既にハニカム体のロウ接合が完了し、大気中高温にさらされた場合、外層から内層にAlの拡散が起こり、内層の耐酸化性を向上することができる。Al拡散のための熱処理は、上記ロウ接合のための熱処理によって代用しても良い。また、触媒担体として使用する際にハニカム体が高温雰囲気にさらされるが、使用時の高温雰囲気でAlが十分に拡散する場合には、Al拡散のための処理を行わなくても良い。

【0034】

本発明の金属箔の厚さは、排ガスの圧力損失を抑え、浄化効率を上げるために60μm以下とすると好ましい。金属箔の厚さが薄いほどその効果は向上するが、10μm未満ではかえって加工工程が複雑になり、コスト増となるので下限を10μmとする。

【0035】

次に、第2の目的を達成するための本発明について説明する。

【0036】

外層と内層とを有する本発明の複層構造の金属箔において、外層が、Ca、Sr、Y、Zr、Ba、La、Mg、Ce、Hf、又はTaの1種又は2種以上を含有することにより、第2の目的を達成することができる。外層の金属膜中にCa、Sr、Y、Zr、Ba、La、Mg、Ce、Hf、又はTaの1種又は2種以上を含有すると、特に自動車用触媒担体の触媒担持の際の、ウォッシュコートの担持性、高温安定性、酸素貯蔵効果の改善につながる。これらの元素は、Alを40質量%以上含有するAl基金属膜中に含有されると、ステンレス鋼の表面に比べ、ウォッシュコート液との濡れ性が良くなり、より均一なウォッシュコート生成に有効である。また、これら元素がウォッシュコート中に拡散し、酸化物を形成しても、Al₂O₃のα変態抑制や酸素貯蔵効果に有効である。ウォッシュコート層は金属箔の両面に形成されるので、外層、内層、外層の少なくとも3層から構成される複層構造の金属箔であることが必要となる。外層における上記各元素の含有量は、0.01～15質量%とすると好ましい。0.01質量%未満では上記効果を発揮することができず、15質量%を超えると金属箔の脆化が進むからである。

【0037】

次に、本発明の外層となる金属膜の具備すべき特性、金属膜の形成方法について説明する。

【0038】

外層となる金属膜は、内層中にAlを拡散する際に金属箔中の厚さに応じて濃度が一定になるように、金属膜厚さを均一にするのが好ましい。例えば、金属膜

の最大厚さと最小厚さの差が、最大厚さの1/3以下とすることが重要である。膜厚の不均一性から拡散後における金属箔中のAl量が不均一となり、触媒担体として使用中にAl量の少ない金属箔の部位が選択的に酸化されAl₂O₃が形成され、これが脱離してハニカム体の崩壊につながったり、Al量の多い部位では変形が激しくなり担体形状を維持できなくなる場合がある。この点は、外層中のAlが拡散して金属箔中のAl濃度が厚み方向に均一になったとしたときの金属箔中のAl濃度の範囲として規定することもできる。即ち、Al均一拡散後の金属箔中のAl濃度が6～10質量%の範囲にあれば、Al不足によるハニカム体の崩壊も発生せず、Al過剰による変形も発生しない。

【0039】

金属箔外層の金属膜の生成は、例えば真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、CVDといったドライプロセスが有効である。これら的方法は、金属膜の様々な組成を高純度で生成でき、膜厚の制御も正確である。金属ハニカム体は、本発明の複層金属箔であって、平板形状の金属箔と波板形状の金属箔を交互に積層して形成される。波板形状の金属箔は、複層構造の平板形状金属箔を波板形状に加工して形成することもでき、あるいは単層のステンレス鋼箔を波板形状に加工してから外層の金属膜を被覆することとしても良い。

【0040】

【実施例】

表1に本発明例および比較例をまとめた。金属ハニカム体の断面模式図を図1に示す。ハニカム体を形成する金属箔は、いずれも外層4、内層3、外層4の3層から構成される複層構造の金属箔であり、波板金属箔2と平板金属箔1が交互に積層されている。No. 1～10が本発明例で、No. 11～15が比較例である。内層3となるベース基材、外層4となる金属膜の生成装置、性能劣化評価方法は本発明例、比較例とも共通である。

【0041】

内層3となるベース基材は、板厚20μmのフェライト系ステンレス鋼YUS 205M1 (Cr: 20質量%、Al: 5.0～7.2質量%、Ti: 0.05質量%、REM: 0.08質量%、C+N: 0.015質量%以下) を使用した

。外層4となる金属膜の生成は、平板金属箔を基材とし、真空蒸着装置で被覆した。銅ハース上にアルミナルツボを置き、Alに必要に応じて添加元素を混ぜ、電子銃蒸発源で溶解・蒸発させた。平板金属箔はロール状にして巻取りながら被覆した。外層となる金属膜の膜厚は、巻取り速度で制御し、60cm/分の巻取り速度で、約2μmのAl含有蒸着膜が得られた。次いで、No.2~15においては、同様の方法でAl含有蒸着膜の上に約0.1μmのFeの蒸着膜を生成させた。No.1にはFeの蒸着膜を施していない。

【0042】

波板金属箔は、平板金属箔に金属膜を被覆後、波板金属箔の山の部分と谷の部分が同じ間隔になるように一定の周期で表面に凹凸のあるロールで連続加工して形成した。断面でみると山と谷が周期的にみられる。ここで、山と山、あるいは谷と谷の間隔をピッチと呼び、山と山を結ぶ面と谷と谷を結ぶ面の間隔を高さと呼ぶこととする。加工された波板金属箔は、ピッチ5mm、高さ2.5mmであった。金属ハニカム体は、金属膜を被覆した平板と上記波板を交互に積層し、これを巻いて作成した。本発明例、比較例とも、ハニカム加工は問題なく可能であった。作成したハニカムは、外径100mm、高さ110mmとなった。

【0043】

以上のように形成されたハニカム体を0.1Pa以下、500℃、2時間で拡散熱処理した。熱処理の目的は、内層と外層との密着性確保、応力緩和のためのものである。処理後の、AlおよびFe質量%をEPMAで調べ表1に示した。外層は、表面から0~2μmまでの平均値、内層は表面から3~17μmの平均値を示した。表面から2μmの厚さは、箔全体の厚さの約1/10である。この熱処理では、内層から外層へのFeの拡散はほとんど進行していない。また、熱処理後の金属箔表面の酸化膜厚は0.1μm以下程度であった。

【0044】

【表1】

No.	外層組成(質量%)			内層組成(質量%)			最外層金属膜有無	ロウ付け性	耐酸化試験	浄化性能	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 量	比表面積	ウォッシュユコード
	Al	Fe	その他	Cr	Al	その他							
1	50	50		20.0	5.0	Ti0.05,REM0.08	なし	○	○	○	○	△	○
2	75	25		20.0	7.2	Ti0.05,REM0.08	有り	△	○	○	○	△	○
3	60	30	Ce10	20.0	5.0	Ti0.05,REM0.08	有り	○	○	○	○	○	○
4	75	23	Zr1, Y1	20.0	7.2	Ti0.05,REM0.08	有り	△	○	○	○	○	○
5	50	38	Zr10, La2	20.0	5.0	Ti0.05,REM0.08	有り	○	○	○	○	○	○
6	45	50	Zr5	20.0	5.0	Ti0.05,REM0.08	有り	○	△	○	○	○	○
7	47	33	Ta10, La10	20.0	5.0	Ti0.05,REM0.08	有り	○	△	○	○	○	○
8	68	32		20.0	6.3	Ti0.05,REM0.08	有り	○	○	○	○	△	○
9	44	53	Sr3	20.0	5.0	Ti0.05,REM0.08	有り	○	○	○	○	○	○
10	64	22	Cr14	20.0	5.1	Ti0.05,REM0.08	有り	○	△	○	○	○	○
11	15	83	Ni2	20.0	5.0	Ti0.05,REM0.08	有り	○	×	△	○	△	○
12	30	52	Zr18	20.0	5.0	Ti0.05,REM0.08	有り	○	×	△	△	△	×
13	65	0.5	Cr29, V5.5	20.0	5.0	Ti0.05,REM0.08	有り	×	○	×	×	×	×
14	99	0.5	Cr0.5	20.0	6.9	Ti0.05,REM0.08	有り	×	○	△	×	×	×
15	35	20	Mo45	20.0	5.0	Ti0.05,REM0.08	有り	×	△	△	△	△	△

【0045】

表1で、金属膜組成は質量%で示した。例えば、A1 : 95, Zr : 5は、A

Iが95質量%、Zrが5質量%という意味である。

【0046】

外層の組成は表1に示すように、本発明例No. 1~10はいずれも外層中のAl、Fe含有量が本発明範囲内であり、No. 3~7、9は外層中に第2の目的を達成するための元素を含有するものである。比較例11、12、15は外層中のAl含有量が不足し、比較例No. 13、14は外層中のFe含有量が不足する。

【0047】

次に、上記金属ハニカム基体にNi基ロウ材粉末を塗布し、真空中1200℃に加熱して接合し、金属ハニカム体とした。ロウ付け性は、手で触れただけで剥離できるもの、あるいは接合できないものを×、Fe-Ni金属間化合物が生成し、手で剥離できないほど高い接合強度があるものを○、それ以外を△とした。

【0048】

この金属ハニカム体内にウォッシュコートを約0.1mm程度の厚さになるようにコーティングし、その後、Pt-Rh-Pdの貴金属触媒を担持した。ウォッシュコートの濡れ性は、実施例、比較例とも、外層を有しないステンレス鋼箔そのものを用いたハニカム体より良好で、均一な被覆が可能であった。

【0049】

触媒担体の性能劣化評価は、上記触媒担持金属ハニカム体を触媒担体として使って、ガソリンエンジンベンチ試験で比較した。触媒担体入口温度を800℃±50℃とし、100時間運転後の浄化性能、ウォッシュコートの特性を調査した。浄化性能は、排ガス中のCO、NO_xが共に80%以上の浄化率を得る空燃比の範囲(80%ウインドウ)を比較し、ウインドウが、0.7以上を○、0.5未満を×、それ以外を△とした。試験後、ウォッシュコートのγ-Al₂O₃の含有量、比表面積を、それぞれX線回折法およびガス吸着法で調べた。γ-Al₂O₃の含有量が、80%以上の場合を○、50%未満を×、それ以外を△とした。比表面積は、初期比表面積に対する減少率で比較し、3/4以上を○、1/2以下を×、それ以外を△とした。

【0050】

金属膜を被覆した金属箔の耐酸化試験は、大気中1150℃で24時間焼成した時のAl含有量をEPMAで調べ、Al含有量が5.0質量%以上を○、1.0質量%以下を×、それ以外を△とした。この残Al量が少ないほど、金属箔の質量増加が大きい傾向だった。

【0051】

本発明例No. 1～5、8、10は、耐酸化試験、浄化性能とも良好な結果を示し、ウォッシュコートの性状の比表面積の減少が少なく良好である。本発明例No. 6、7、9は、外層金属膜中のAl量が比較的少なかったため、耐酸化試験の結果は最良とはならなかったが、添加元素の効果でウォッシュコートの変態制御や比表面積の維持効果が現れ、浄化性能は良好な結果を示したものと思われる。

【0052】

比較例No. 11、12は、外層金属膜のAl量が不足し、耐酸化性の問題がみられた。比較例No. 13、14は、外層金属膜中のAl量は十分で耐酸化性はあるが、Fe含有量が不足したためにロウ付け性に問題があった。高融点Ni-Al合金、Ni-Al-Cr合金が生成し、接合できなかった。比較例No. 15は、外層金属膜中のAlが不足し、さらに添加元素が適当でなかったために、耐酸化性、浄化性能とも実用レベルではない。

【0053】

本発明例No. 1～10のように、外層金属膜の厚さと組成を適正化することで、ウォッシュコートの形態を良好に維持し、耐酸化特性、浄化性能に優れた金属ハニカム体が得られることがわかった。これらの金属膜が被覆された金属箔は、波板形状の加工性も問題なく、ロウ付け性も良好で、量産可能なことが確認された。

【0054】

【発明の効果】

本発明は、Al含有量が高く耐酸化性の優れたハニカム体を製造するために使用することのできる金属箔において、内層はステンレス鋼、外層はAl：40質量%以上、Fe：1質量%以上を含む金属膜である複層構造の金属箔とすること

により、ハニカム体形成時の高温熱処理に起るA1蒸発ロスを防ぎ、さらにハニカム体のロウ接合部の劣化を防止することができる。

【0055】

本発明は、外層が、Ca、Sr、Y、Zr、Ba、La、Mg、Ce、Hf、又はTaの1種又は2種以上を含有することにより、ウォッシュコートの担持性、高温安定性、酸素貯蔵効果に有効な金属箔とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の金属箔を用いてなるハニカム体の断面構造を示す部分図である。

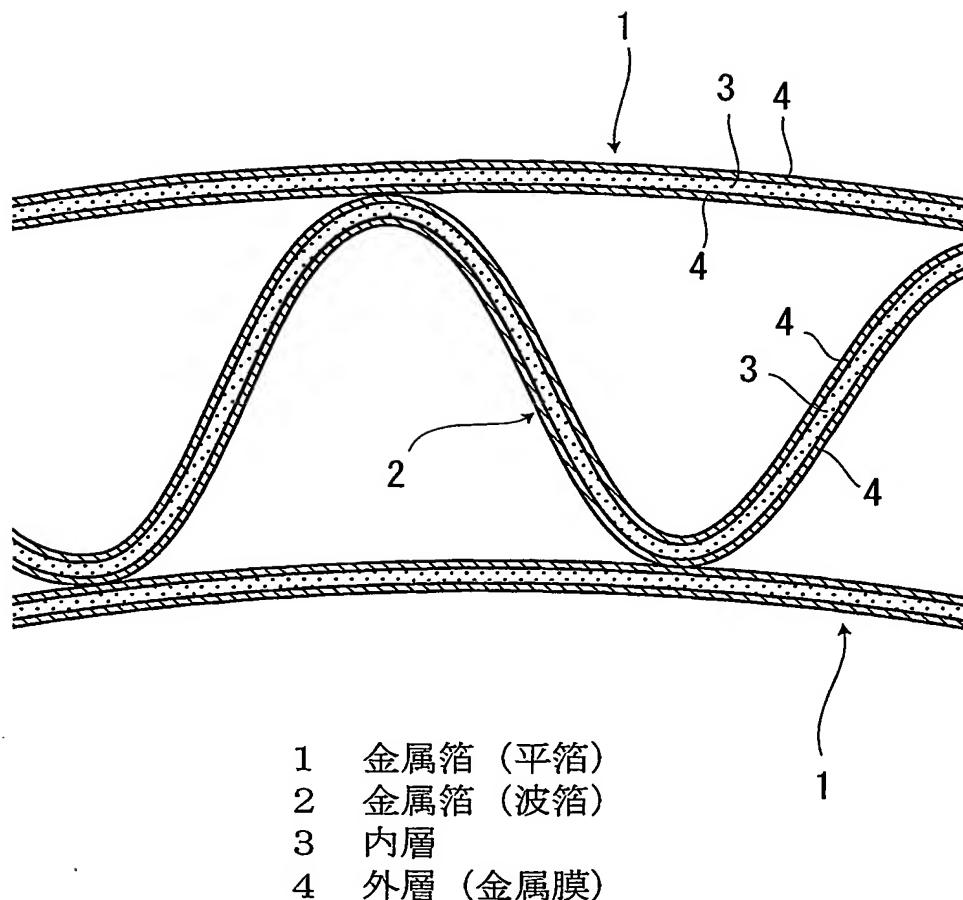
【符号の説明】

- 1 金属箔（平箔）
- 2 金属箔（波箔）
- 3 内層
- 4 外層（金属膜）

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Al含有量が高く耐酸化性の優れたハニカム体を製造するために使用することのできる金属箔であって、ハニカム体形成時の高温熱処理に起るAl蒸発ロスを防ぎ、さらにハニカム体のロウ接合部の劣化を防止することができ、ウォッシュコートの性能を向上させることのできる金属箔を提供する。

【解決手段】 複層構造の金属箔であって、内層3はCr:15.0~25.0質量%、Al:0.5~8.0質量%を含むステンレス鋼であり、外層4はAl:4.0質量%以上、Fe:1質量%以上を含む金属層であり、外層4の厚さが金属箔全体の厚さの1/50~1/5であることを特徴とする金属箔。外層のさらに外側に、最外層としてFe:2.0質量%以上を含む金属膜を有する。表面の酸化膜厚が1.0μm以下である。外層4が、Ca、Sr、Y、Zr、Ba、La、Mg、Ce、Hf、又はTaの1種又は2種以上を含有する。

【選択図】 図1

特願 2002-336051

出願人履歴情報

識別番号 [000006655]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

氏 名 新日本製鐵株式会社